

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04020573
PUBLICATION DATE : 24-01-92

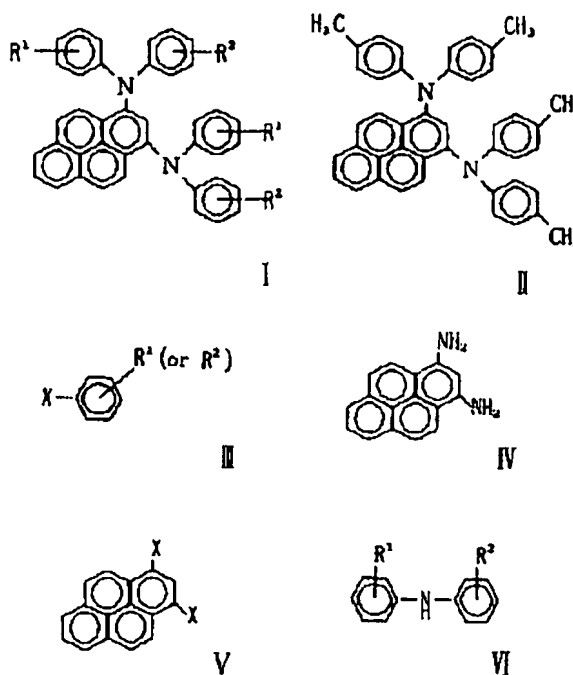
APPLICATION DATE : 14-05-90
APPLICATION NUMBER : 02123352

APPLICANT : RICOH CO LTD;

INVENTOR : ARIGA TAMOTSU;

INT.CL. : C09B 57/00 G03G 5/06

TITLE : 1,3-DIAMINOPYRENE COMPOUND



ABSTRACT : NEW MATERIAL: A 1,3-diaminopyrene compound of formula I [wherein R^1 and R_2 are each H, alkyl, alkoxy, halogen or (substituted) phenyl(1)[9147/28].

EXAMPLE: N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-1,3-diaminopyrene of formula II.

USE: It is used as charge-transfer substance in the photoreceptor layer in electrophotography, especially as that in the separated-function photoreceptor layer.

PREPARATION: A 1,3-diaminopyrene compound of formula I is produced by reacting either a halobenzene derivative of formula III and a 1,3-diaminopyrene of formula IV or a 1,3-dihalogenopyrene of formula V and a diphenylamine derivative of formula VI, a copper powder, copper oxide or copper halide, etc., and an alkali salt in an amount sufficient to neutralize hydrogen halide generated during condensation reaction, in the presence or absence of a solvent in an atmosphere of nitrogen at 150-250°C.

⑫ 公開特許公報(A) 平4-20573

⑮ Int. Cl.⁵C 09 B 57/00
G 03 G 5/06

識別記号

3 1 4 Z
Z

庁内整理番号

7537-4H
6906-2H

⑬ 公開 平成4年(1992)1月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 1, 3-ジアミノピレン化合物

⑯ 特 願 平2-123352

⑰ 出 願 平2(1990)5月14日

⑱ 発 明 者 島 田 知 幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑲ 発 明 者 佐 々 木 正 臣 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑲ 発 明 者 有 賀 保 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑳ 出 願 人 株 式 会 社 リ コー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明 外1名

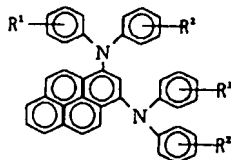
明 細 書

1. 発明の名称

1,3-ジアミノピレン化合物

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(1)



(1)

(式中、R¹及びR²は、水素原子、アルキル基、
アルコキシ基、ハロゲン原子及び置換若しくは
無置換のフェニル基を表わし、各々同一でも異
なっているもよい。)

で表わされる1,3-ジアミノピレン化合物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真用の有機光導電性材料とし
て有用な、1,3-ジアミノピレン化合物に関する。

(従来技術)

従来、電子写真方式において使用される感光体
の有機光導電性素材としては、例えば、ポリ-N-
ビニルカルバゾール、トリフェニルアミン化合物
(米国特許第3,180,730号)、ベンジジン化合物(米
国特許第3,265,496、特公昭39-11546号公報、特
開昭53-27033号公報)等のような数多くの提案が
なされている。

ここにいう「電子写真方式」とは、一般に光導電
性の感光体を、先ず暗所で例えばコロナ放電など
により帯電せしめ、次いで画像状露光を行なって
露光部の電荷を選択的に放電させることにより静
電潜像を得、更にこの潜像部をトナーなどを用い
た現像手段で可視化して画像を形成するようにし
た画像形成法の一つである。このような電子写真
方式における感光体に要求される基本的な特性と
しては、1)暗所において適当な電位に帯電される
こと、2)暗所における電荷の放電が少ないこと、
3)光照射により速やかに電荷を放電すること、な
どが挙げられる。

しかしながら、従来の光導電性有機材料は、こ

これらの要求を必ずしも満足していないのが実状である。

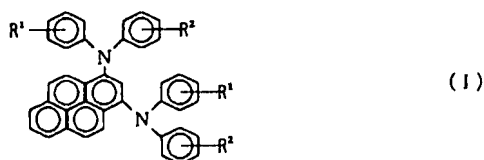
一方、ジアミノピレン系化合物としては、N,N,N',N'-テトラフェニル-1,6-ジアミノピレン化合物が特開昭55-144250号公報に開示されているが、この化合物は接着樹脂溶液に対してかなり難溶であり、前記電子写真方式における感光体に要求される諸条件を満たす良好な感光層を形成するには極めて困難なものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

従って、本発明の目的は、基本的な電子写真特性を全て満足し、光導電性材料として有用な、新規な1,3-ジアミノピレン化合物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば、下記一般式(I)



のは、下記一般式(II)で表わされるハロベンゼン誘導体と下記一般式(III)で表わされる1,3-ジアミノピレン又は下記一般式(IV)で表わされる1,3-ジハロゲンピレンと下記一般式(V)で表わされるジフェニルアミン誘導体及び銅粉、酸化銅あるいはハロゲン化銅などと縮合反応中に生ずるハロゲン化水素を中和するのに十分な量のアルカリ塩を加え、溶媒の存在下又は無溶媒下で、窒素雰囲気下、150~250℃程度の温度において反応させることにより製造することができる。

この場合、アルカリ塩としては、苛性ソーダ、苛性カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどを挙げることができる。また、反応溶媒としては、ニトロベンゼン、ジクロロベンゼン、キノリン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどを挙げることができる。



(式中、R¹及びR²は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子及び置換若しくは無置換のフェニル基を表わし、各々同一でも異なっていてよい。)

で表わされる1,3-ジアミノピレン化合物が提供される。

前記一般式(I)において、R¹及びR²のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基が、またアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などの低級アルコキシ基が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。またフェニル基における置換基としては、低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など)、低級アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基など)及びハロゲン原子(例えば臭素、塩素など)が挙げられる。

本発明に係る前記一般式(I)で示される1,3-ジアミノピレン化合物は、新規物質であり、このも

(式中、R¹及びR²は前記と同じ。Xはハロゲン原子を表わす。)



(式中、Xは前記と同じ。)



(式中、R¹及びR²は前記と同じ。)

尚、原料である上記式(III)で表わされる1,3-ジアミノピレンの合成法はChem. Pharm. Bull., 32, 1992P, 1984年に記載されており、又、一般式(IV)で表わされる1,3-ジハロゲンピレンは上記1,3-ジアミノピレンをジアゾニウム塩とし、ハロゲンで置換する所謂ザンドマイヤー(Sandmeyer)反応により容易に合成することができる。

本発明で得られる新規な1,3-ジアミノピレン化合物は、電子写真用感光体に於ける光導電性素材として極めて有用であり、染料やルイス酸などの増感剤によって光学的あるいは化学的に増感される。更にこのものは、有機顔料あるいは無機顔料を電荷発生物質とする、所謂機能分離型感光体に於ける電荷輸送物質としてとりわけ有用である。

上記増感剤としては、例えば、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット等のトリアリールメタン染料、ローズベンガル、エリスロシン、ローダミン等のキサンチン染料、メチレンブルー等のチアジン染料、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4-ジニトロ-9-フルオレノン等が挙げられる。

また、有機顔料としてはシーアイピグメントブルー25(CI No 21180)、シーアイピグメントレッド41(CI No 21200)、シーアイピグメントレッド3(CI No 45210)等のアゾ系顔料、シーアイピグメントブルー16(CI No 74100)等のフタロシアニン系顔料、シーアイバットブラウン5(CI No 73410)、シーア

イバットダイ(CI No 73030)等のインジゴ系顔料、アルゴスカーレットB、インダンスレンスカーレットR等のペリレン系顔料が挙げられる。また、セレン、セレン-テルル、硫化カドミウム、 α -シリコン等の無機顔料も使用できる。

〔発明の効果〕

本発明に係る前記一般式(I)で示される新規な1,3-ジアミノピレン化合物は、前記したように光導電性素材として有効に機能し、また染料やルイス酸などの増感剤によって光学的あるいは化学的に増感されることから、電子写真用感光体の感光層の電荷輸送物質等として好適に使用され、特に電荷発生層と電荷輸送層を二層に区分した、所謂機能分離型感光層における電荷輸送物質として有用なものである。

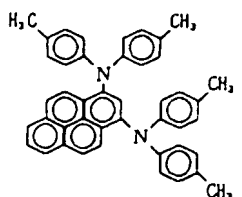
〔実施例〕

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

実施例1

1,3-ジアミノピレン1.63g(7.00mmol)、4-ヨードトルエン24.42g(0.112mol)、炭酸カリウム5.80

g及び銅粉0.44gを窒素気流下、共沸脱水しながら、206-209℃で12時間攪拌した。室温まで放冷した後、セライトを用いて濾過し、濾液にクロロホルムを加え、クロロホルム層を水洗し、次いで硫酸マグネシウムで乾燥し、更に減圧濃縮して、暗褐色油状物を得た。これをシリカゲルカラム処理〔溶離液：トルエン/n-ヘキサン(1:3)混合溶媒〕し、エタノール/ジオキサン混合溶媒から再結晶して、黄色柱状結晶の下式で示されるN,N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-1,3-ジアミノピレン1.45g(収率34.9%)を得た。このものの融点は241.0-242.5℃であった。



元素分析値はC, H, Nとして下記の通りであった。

	C %	H %	N %
実測値	89.01	5.96	4.65

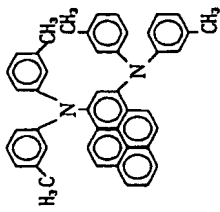
計算値 89.15 6.12 4.73

この化合物の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を第1図に示す。

実施例2

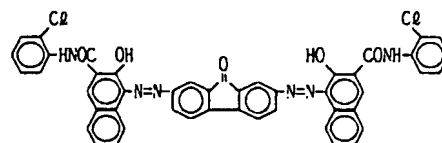
実施例2と同様な条件で、1,3-ジアミノピレン化合物を得た。得られた化合物の化学構造式、融点及び元素分析値を表-1に示す。又、赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を第2図に示す。

表-1

元素分析値 (実測値) 計算値	C%	H%	N%	融点 (°C)	化学構造式
	89.01 (89.15)	6.10 (6.12)	4.61 (4.73)	189.0~190.0	

応用例

電荷発生物質として下記ビスアゾ化合物7.5部



及びポリエステル樹脂〔湘東洋紡横製バイロン200〕の0.5%テトラヒドロフラン溶液500部をボールミル中で粉砕混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にドクターブレードで塗布し、自然乾燥して約 $1\mu\text{m}$ 厚の電荷発生層を形成した。次に、ポリカーボネート樹脂〔湘帝人製パンライトK-1300〕1部とテトラヒドロフラン8部の樹脂溶液に、電荷輸送物質として実施例1の化合物1部を溶解し、この溶液を前記電荷発生層上にドクターブレードで塗布し、80℃で2分間、次いで120℃で5分間乾燥して厚さ約 $20\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成して感光体を作成した。

次に、こうして得られた積層型電子写真感光体の可視域での感度を調べるため、この感光体に静

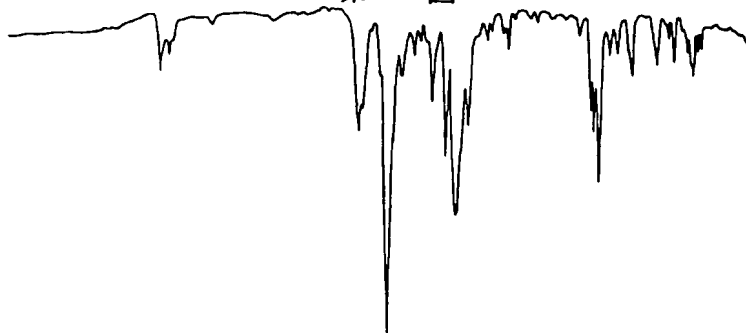
電複写紙試験装置〔梯川口電機製作所製SP428型〕を用いて暗所で-6KVのコロナ放電を20秒間行なって帯電させた後、感光体の表面電位 $V_m(v)$ を測定し、更に20秒間暗所に放置した後、表面電位 $V_o(v)$ を測定した。次いで、タングステンランプ光を感光体表面での照度が 4.5lux になるように照射して、 V_o が $1/2$ になるまでの露光量 $E_{1/2}(\text{lux}\cdot\text{sec})$ を測定した。その結果、 V_m は $-1567(V)$ 、 V_o は $-1356(V)$ また $E_{1/2}$ は $1.08(\text{lux}\cdot\text{sec})$ であった。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は夫々実施例1及び実施例2で得られた1,3-ジアミノピレン化合物の赤外線吸収スペクトル図(KBr錠剤法)である。

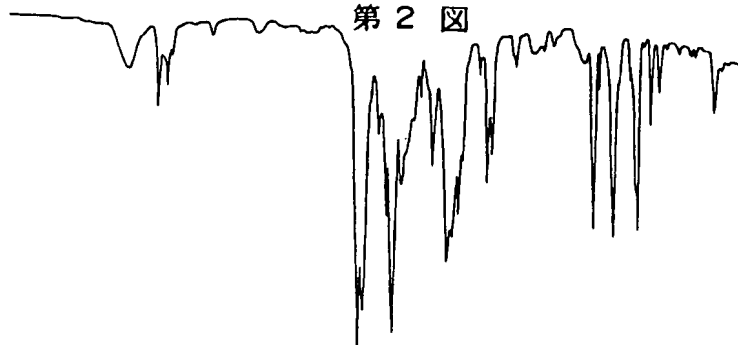
特許出願人 株式会社 リ コ ー
代理人 弁理士 池 浦 敏 明
(ほか1名)

第 1 図



波 数 cm^{-1}

第 2 図



波 数 cm^{-1}

代理人井理上 池 浦 敏 明 (ほか1名)